

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

26. 4. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 4月25日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-121223
[ST. 10/C]: [JP2003-121223]

出 願 人
Applicant(s): 大塚化学株式会社

REC'D 01 JUL 2004

WIPO

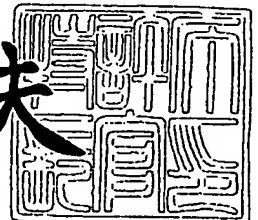
PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 S20308
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 2/00

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市左京区一乗寺下り松町 1 5 - 6 0 5

【氏名】 山子 茂

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府枚方市東香里元町 6 - 1 8

【氏名】 吉田 潤一

【発明者】

【住所又は居所】 徳島県徳島市川内町加賀須野 4 6 3 大塚化学株式会社
研究技術センター内

【氏名】 亀島 隆

【特許出願人】

【識別番号】 302060306

【氏名又は名称】 大塚化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081536

【弁理士】

【氏名又は名称】 田村 巖

【電話番号】 06-6864-3137

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 020086

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0301202

【プルーフの要否】 要

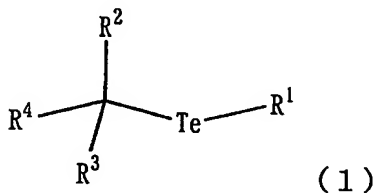
【書類名】 明細書

【発明の名称】 リビングラジカルポリマーの製造方法及びポリマー

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (1) で表されるリビングラジカル重合開始剤、アゾ系重合開始剤及び式 (2) で示されるジテルリド化合物を用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造方法。

【化 1】



〔式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 R^2 及び R^3 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^4 は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、カルボニル基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕



〔式中、 R^1 は、上記と同じ。〕

【請求項 2】 式 (1) で表されるリビングラジカル重合開始剤、アゾ系重合開始剤及び式 (2) で示されるジテルリド化合物を用いて、ビニルモノマーを重合して得られうるリビングラジカルポリマー。

【請求項 3】 式 (1) で表されるリビングラジカル重合開始剤、アゾ系重合開始剤及び式 (2) で示されるジテルリド化合物の混合物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リビングラジカルポリマーの製造方法及びそれより得られうるリビングラジカルポリマーに関する。

【0002】

【従来の技術】

アゾ系化合物は、ラジカル重合の開始剤として用いられている。特にAIBN (2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル) は、アゾ系ラジカル重合開始剤の中でも重要で広く使用されている。このような反応としては、非常に多様のモノマー、例えば、スチレン、(メタ) アクリル酸アルキルやアクリロニトリル等のビニルモノマーの重合に使用されている。

【0003】

上記方法は、多様なモノマーに対して重合反応が可能であるが、生成物の分子量と分子量分布の精密な制御には不向きである。

このような問題を解消するものとして、AIBN、ジフェニルジテルリド (DPDTe) を用いてスチレンを重合させて、ポリスチレンを得る方法が知られている (例えば、非特許文献1 参照)。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、この方法はまずジテルル化合物として芳香族系のDPDTeのみを用い、ビニルモノマーとしてスチレンのみを用いることを開示し、分子量分布 ($PD = Mw/Mn$) も 1.18 ~ 1.26 程度のポリマーが得られている。従ってこの文献からビニルモノマーとしてスチレンを用いる場合には分子量分布 ($PD = Mw/Mn$) が制御されているものが得られることがわかるが、スチレン以外のビニルモノマーについての知見は不明である。そこで (メタ) アクリル酸エステルのような他のビニルモノマーについて研究したところ、この方法では優れた分子量分布が得られないことが判明した。

[非特許文献1 Polymer Bulletin 43, 143-150 (1999)]

【0005】

本発明の課題は、式 (1) で表される化合物、アゾ系重合開始剤及び式 (2) で表されるジテルリド化合物を用いて、スチレンのみならずその他の (メタ) アクリル酸エステルのようなビニルモノマーであっても、温和な条件下で、より一層精密な分子量及び分子量分布 ($PD = Mw/Mn$) を有するリビングラジカルポリマーが得られるリビングラジカルポリマーの製造方法及び該ポリマーを提供することにある。

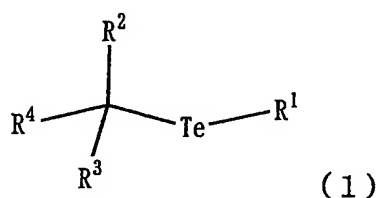
【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、式（１）で表される有機テルル化合物、アゾ系重合開始剤及び式（２）で表されるジテルリド化合物を用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造方法、及びそれより得られうるリビングラジカルポリマーに係る。

【0007】

【化２】



【0008】

〔式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 R^2 及び R^3 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^4 は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、カルボニル基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕



〔式中、 R^1 は、上記と同じ。〕

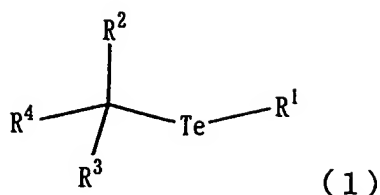
【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のリビングラジカルポリマーは、式（１）で表される有機テルル化合物と式（２）で表される化合物の存在下、アゾ系重合開始剤を用いて、ビニルモノマーを重合させることにより製造される。

【0010】

【化3】



【0011】

〔式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 R^2 及び R^3 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^4 は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、カルボニル基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕



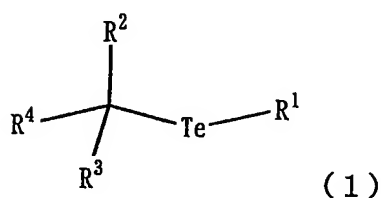
〔式中、 R^1 は、上記と同じ。〕

【0012】

本発明で使用する式(1)で表される化合物は、次の通りである。

【0013】

【化4】



【0014】

〔式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 R^2 及び R^3 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^4 は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、カルボニル基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕

【0015】

R^1 で示される基は、具体的には次の通りである。

$C_1 \sim C_8$ のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、シクロプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*

ーブチル基、シクロブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基等の炭素数 1~8 の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基を挙げることができる。好ましいアルキル基としては、炭素数 1~4 の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、より好ましくはメチル基、エチル基又はブチル基が良い。

アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等、置換アリール基としては置換基を有しているフェニル基、置換基を有しているナフチル基等、芳香族ヘテロ環基としてはピリジル基、フリル基、チエニル基等を挙げることができる。上記置換基を有しているアリール基の置換基としては、例えば、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、 $-COR^a$ で示されるカルボニル含有基 ($R^a = C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、 $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ基、アリーロキシ基)、スルホニル基、トリフルオロメチル基等を挙げることができる。好ましいアリール基としては、フェニル基、トリフルオロメチル置換フェニル基が良い。また、これら置換基は、1 個又は 2 個置換しているのが良く、パラ位若しくはオルト位が好ましい。

【0016】

R^2 及び R^3 で示される各基は、具体的には次の通りである。

$C_1 \sim C_8$ のアルキル基としては、上記 R^1 で示したアルキル基と同様のものを挙げることができる。

R^4 で示される各基は、具体的には次の通りである。

アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基としては上記 R^1 で示した基と同様のものを挙げることができる。

オキシカルボニル基としては、 $-COOR^b$ ($R^b = H, C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基) で示される基が好ましく、例えばカルボキシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*ter*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペントキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等を挙げることができる。好ましいオキシカルボニル基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が良い。

【0017】

式(1)で示される有機テルル化合物は、具体的には次の通りである。

有機テルル化合物としては、(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-クロロ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-メトキシ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-アミノ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-ニトロ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-シアノ-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-メチルカルボニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-フェニルカルボニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-メトキシカルボニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-フェノキシカルボニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-スルホニル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-トリフルオロメチル-4-(メチルテラニル-メチル)ベンゼン、1-クロロ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-メトキシ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-アミノ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-ニトロ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-シアノ-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-メチルカルボニル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-フェニルカルボニル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-メトキシカルボニル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-フェノキシカルボニル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-スルホニル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-トリフルオロメチル-4-(1-メチルテラニル-エチル)ベンゼン、1-クロロ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-ヒドロキシ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-メトキシ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-アミノ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-ニトロ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-シアノ-4-(2-メチルテラニル-プロピル)ベンゼン、1-メチルカ

ルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、1-フェニルカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、1-メトキシカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、1-フェノキシカルボニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、1-スルホニル-4-(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、1-トリフルオロメチル-4-(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、2-(メチルテラニル-メチル) ピリジン、2-(1-メチルテラニル-エチル) ピリジン、2-(2-メチルテラニル-プロピル) ピリジン、2-メチル-2-メチルテラニル-プロパナール、3-メチル-3-メチルテラニル-2-ブタノン、2-メチルテラニル-エタン酸メチル、2-メチルテラニル-プロピオン酸メチル、2-メチルテラニル-2-メチルプロピオン酸メチル、2-メチルテラニル-エタン酸エチル、2-メチルテラニル-プロピオン酸エチル、2-メチルテラニル-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メチルテラニルアセトニトリル、2-メチルテラニルプロピオニトリル、2-メチル-2-メチルテラニルプロピオニトリル、(フェニルテラニル-メチル) ベンゼン、(1-フェニルテラニル-エチル) ベンゼン、(2-フェニルテラニル-プロピル) ベンゼン等を挙げることができる。また上記において、メチルテラニル、1-メチルテラニル、2-メチルテラニルの部分がそれぞれエチルテラニル、1-エチルテラニル、2-エチルテラニル、ブチルテラニル、1-ブチルテラニル、2-ブチルテラニルと変更した化合物も全て含まれる。

【0018】

好ましくは、(メチルテラニル-メチル) ベンゼン、(1-メチルテラニル-エチル) ベンゼン、(2-メチルテラニル-プロピル) ベンゼン、2-メチルテラニル-2-メチルプロピオン酸メチル、2-メチルテラニル-2-メチルプロピオン酸エチル、2-メチルテラニルプロピオニトリル、2-メチル-2-メチルテラニルプロピオニトリル、(エチルテラニル-メチル) ベンゼン、(1-エチルテラニル-エチル) ベンゼン、(2-エチルテラニル-プロピル) ベンゼン、2-エチルテラニル-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エチルテラニル-2-メチルプロピオン酸エチル、2-エチルテラニルプロピオニトリル、2-メチル-2-エチルテラニルプロピオニトリル、(n-ブチルテラニル-メチル)

ベンゼン、(1-n-ブチルテラニル-エチル)ベンゼン、(2-n-ブチルテラニル-プロピル)ベンゼン、2-n-ブチルテラニル-2-メチルプロピオン酸メチル、2-n-ブチルテラニル-2-メチルプロピオン酸エチル、2-n-ブチルテラニルプロピオニトリル、2-メチル-2-n-ブチルテラニルプロピオニトリルが良い。

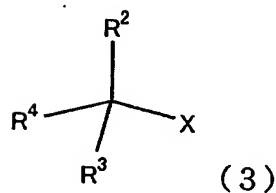
【0019】

式(1)で示されるリビングラジカル重合開始剤は、式(3)の化合物、式(4)の化合物および金属テルルを反応させることにより製造することができる。

上記、式(3)で表される化合物としては、具体的には次の通りである。

【0020】

【化5】



〔式中、R²、R³及びR⁴は、上記と同じ。Xは、ハロゲン原子を示す。〕

【0021】

R²、R³及びR⁴で示される各基は、上記に示した通りである。

Xで示される基としては、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素等のハロゲン原子を挙げることができる。好ましくは、塩素、臭素が良い。

【0022】

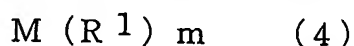
具体的な化合物としては、ベンジルクロライド、ベンジルブロマイド、1-クロロ-1-フェニルエタン、1-ブロモ-1-フェニルエタン、2-クロロ-2-フェニルプロパン、2-ブロモ-2-フェニルプロパン、p-クロロベンジルクロライド、p-ヒドロキシベンジルクロライド、p-メトキシベンジルクロライド、p-アミノベンジルクロライド、p-ニトロベンジルクロライド、p-シアノベンジルクロライド、p-メチルカルボニルベンジルクロライド、フェニルカルボニルベンジルクロライド、p-メトキシカルボニルベンジルクロライド、p-フェノキシカルボニルベンジルクロライド、p-スルホニルベンジルクロライ

ド、p-トリフルオロメチルベンジルクロライド、1-クロロ-1-(p-クロロフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-クロロフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-ヒドロキシフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-ヒドロキシフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-メトキシフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-メトキシフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-アミノフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-アミノフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-ニトロフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-ニトロフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-シアノフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-シアノフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-メチルカルボニルフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-メチルカルボニルフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-フェニルカルボニルフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-フェニルカルボニルフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-メトキシカルボニルフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-メトキシカルボニルフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-フェノキシカルボニルフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-フェノキシカルボニルフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-スルホニルフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-スルホニルフェニル)エタン、1-クロロ-1-(p-トリフルオロメチルフェニル)エタン、1-ブロモ-1-(p-トリフルオロメチルフェニル)エタン、2-クロロ-2-(p-クロロフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-クロロフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-メトキシフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-メトキシフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-アミノフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-アミノフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-ニトロフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-ニトロフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-シアノフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-シアノフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-メチルカルボニルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-メチルカルボニルフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-フェニルカルボニルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-フェニルカルボニルフェニル)プ

ロパン、2-クロロ-2-(p-メトキシカルボニルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-メトキシカルボニルフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-フェノキシカルボニルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-フェノキシカルボニルフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-スルホニルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-スルホニルフェニル)プロパン、2-クロロ-2-(p-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2-ブロモ-2-(p-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2-(クロロメチル)ピリジン、2-(ブロモメチル)ピリジン、2-(1-クロロエチル)ピリジン、2-(1-ブロモエチル)ピリジン、2-(2-クロロプロピル)ピリジン、2-(2-ブロモプロピル)ピリジン、2-クロロエタン酸メチル、2-ブロモエタン酸メチル、2-クロロプロピオン酸メチル、2-ブロモエタン酸メチル、2-クロロ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ブロモ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-クロロエタン酸エチル、2-ブロモエタン酸エチル、2-クロロプロピオン酸エチル、2-ブロモエタン酸エチル、2-クロロ-2-エチルプロピオン酸エチル、2-ブロモ-2-エチルプロピオン酸エチル、2-クロロアセトニトリル、2-ブロモアセトニトリル、2-クロロプロピオニトリル、2-ブロモプロピオニトリル、2-クロロ-2-メチルプロピオニトリル、2-ブロモ-2-メチルプロピオニトリル等を挙げることができる。

【0023】

上記、式(4)で表される化合物としては、具体的には次の通りである。



[式中、 R^1 は、上記と同じ。 M は、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は銅原子を示す。 M がアルカリ金属の時、 m は1、 M がアルカリ土類金属の時、 m は2、 M が銅原子の時、 m は1または2を示す。]

R^1 で示される基は、上記に示した通りである。

M で示されるものとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム等のアルカリ土類金属、銅を挙げることができる。好ましくは、リチウムが良い。

なお、 M がマグネシウムの時、化合物(4)は $Mg(R^1)_2$ でも、或いは R

^1MgX (Xは、ハロゲン原子) で表される化合物 (グリニャール試薬) でもよい。Xは、好ましくは、クロロ原子、ブロモ原子がよい。

【0024】

具体的な化合物としては、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、フェニルリチウム、*p*-メトキシフェニルリチウム等を挙げることができる。好ましくは、メチルリチウム、エチルリチウム、*n*-ブチルリチウム、フェニルリチウムが良い。

上記製造方法としては、具体的には次の通りである。

金属テルルを溶媒に懸濁させる。使用できる溶媒としては、テトラヒドロフラン (THF) 等の極性溶媒やトルエン、キシレン等の芳香族溶媒、ヘキサン等の脂肪族炭化水素、ジアルキルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。好ましくは、THFが良い。溶媒の使用量としては適宜調節すればよいが、通常、金属テルル 1 g に対して 1 ~ 100 ml、好ましくは、5 ~ 20 ml が良い。

【0025】

上記懸濁溶液に、化合物 (4) をゆっくりと滴下しその後攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常 5 分 ~ 24 時間、好ましくは、10 分 ~ 2 時間が良い。反応温度としては、 -20°C ~ 80°C 、好ましくは、 15°C ~ 40°C 、より好ましくは、室温が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

次に、この反応溶液に、化合物 (3) を加え、攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常 5 分 ~ 24 時間、好ましくは、10 分 ~ 2 時間が良い。反応温度としては、 -20°C ~ 80°C 、好ましくは、 15°C ~ 40°C 、より好ましくは、室温が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

【0026】

金属テルル、化合物 (3) 及び化合物 (4) の使用割合としては、金属テルル 1 mol に対して、化合物 (3) を 0.5 ~ 1.5 mol、化合物 (4) を 0.5 ~ 1.5 mol、好ましくは、化合物 (3) を 0.8 ~ 1.2 mol、化合物 (4) を 0.8 ~ 1.2 mol とするのが良い。

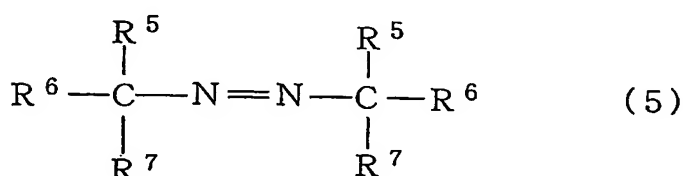
反応終了後、溶媒を濃縮し、目的化合物を単離精製する。精製方法としては、化合物により適宜選択できるが、通常、減圧蒸留や再結晶精製等が好ましい。

【0027】

本発明で使用するアゾ系重合開始剤は、通常のラジカル重合で使用するアゾ系重合開始剤であれば特に制限はないが、例えば式(5)で示される化合物を例示することができる。

【0028】

【化6】



【0029】

[式中、R⁵及びR⁶は同一又は異なってC₁～C₁₀アルキル基、カルボキシ置換C₁～C₄アルキル基、置換基を有していてもよいフェニル基を示し、同じ炭素原子に結合しているR⁵とR⁶とで脂肪族環を形成していても良く、R⁷はシアノ基、アセトキシ基、カルバモイル基、(C₁～C₄アルコキシ)カルボニル基を示す。]

【0030】

本発明で用いられる式(5)のアゾ化合物において、R⁵、R⁶のC₁～C₁₀アルキル基としては例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル基等を例示できる。またカルボキシ置換C₁～C₄アルキル基のC₁～C₄アルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル基等を例示できる。同じ炭素原子に結合しているR⁵とR⁶とで形成される脂肪族環としては例えばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル基等を例示できる。尚、フェニル基には、例えば水酸基、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、ニトロ基、アミノ基、アセチル基、アセチルアミノ基等の置換基が置換されていてもよい。R⁷の(C₁～C₄アルコキシ)カルボニル基としては例

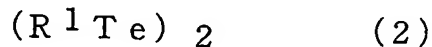
例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル基等を例示できる。

【0031】

式(5)のアゾ化合物は、具体的には、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)(AMBN)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(ADVN)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサニカルボニトリル)(ACHN)、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート(MAIB)、4,4'-アゾビス(4-シアノバレリアン酸)(ACVA)、1,1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、2,2'-アゾビス(2-メチルブチルアミド)、1,1'-アゾビス(1-シクロヘキサニカルボン酸メチル)等が挙げられる。

【0032】

本発明で使用する式(2)で表される化合物は、次の通りである。



[式中、 R^1 は、上記と同じ。]

R^1 で示される基は、上記に示した通りである。

【0033】

式(2)で示される化合物は、具体的には、ジメチルジテルリド、ジエチルジテルリド、ジ-n-プロピルジテルリド、ジイソプロピルジテルリド、ジシクロプロピルジテルリド、ジ-n-ブチルジテルリド、ジsec-ブチルジテルリド、ジtert-ブチルジテルリド、ジシクロブチルジテルリド、ジフェニルジテルリド、ビス-(p-メトキシフェニル)ジテルリド、ビス-(p-アミノフェニル)ジテルリド、ビス-(p-ニトロフェニル)ジテルリド、ビス-(p-シアノフェニル)ジテルリド、ビス-(p-スルホニルフェニル)ジテルリド、ジナフチルジテルリド、ジピリジルジテルリド等が挙げられる。

【0034】

製造方法としては、具体的には金属テルルと式(4)で表される化合物を反応させる方法を挙げることができる。

金属テルルを溶媒に懸濁させる。使用できる溶媒としては、ジメチルホルムア

ミド (DMF) やテトラヒドロフラン (THF) 等の極性溶媒やトルエン、キシレン等の芳香族系溶媒、ヘキサン等の脂肪族系炭化水素、ジアルキルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。好ましくは、THFが良い。有機溶媒の使用量としては適宜調節すればよいが、通常、金属テルル 1 g に対して 5 ~ 10 ml、好ましくは、7 ~ 8 ml が良い。

【0035】

上記懸濁溶液に、式 (4) で表される化合物をゆっくりと滴下しその後攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常 5 分 ~ 24 時間、好ましくは、10 分 ~ 2 時間が良い。反応温度としては、 -20°C ~ 80°C 、好ましくは、 15°C ~ 40°C 、より好ましくは、室温が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

【0036】

次に、この反応溶液に、水 (食塩水等の中性水、塩化アンモニウム水溶液等のアルカリ性水、塩酸水等の酸性水でも良い) を加え、攪拌する。反応時間は、反応温度や圧力により異なるが、通常 5 分 ~ 24 時間、好ましくは、10 分 ~ 2 時間が良い。反応温度としては、 -20°C ~ 80°C 、好ましくは、 15°C ~ 40°C 、より好ましくは、室温が良い。圧力は、通常、常圧で行うが、加圧或いは減圧しても構わない。

金属テルル及び式 (4) の化合物の使用割合としては、金属テルル 1 mol に対して、式 (4) の化合物を 0.5 ~ 1.5 mol、好ましくは、0.8 ~ 1.2 mol とするのが良い。

反応終了後、溶媒を濃縮し、目的化合物を単離精製する。精製方法としては、化合物により適宜選択できるが、通常、減圧蒸留や再沈殿精製等が好ましい。

【0037】

本発明で使用するビニルモノマーとしては、ラジカル重合可能なものであれば特に制限はないが、例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸オクチル、(メタ) アクリル酸ラウリル等の (メタ) アクリル酸エステル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸メチルシクロヘキシ

ル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸シクロドデシル等のシクロアルキル基含有不飽和モノマー、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、無水マレイン酸等メチル等のカルボキシル基含有不飽和モノマー、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等の3級アミン含有不飽和モノマー、N-2-ヒドロキシ-3-アクリロイルオキシプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-メタクリロイルアミノエチル-N,N,N-ジメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩基含有不飽和モノマー、(メタ)アクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有不飽和モノマー、スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、2-クロロスチレン、4-クロロスチレン、2,4-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン p-スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)等の芳香族不飽和モノマー、2-ビニルチオフェン、N-メチル-2-ビニルピロール等のヘテロ環含有不飽和モノマー、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のビニルアミド、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン等の α -オレフィン、ブタジエン、イソプレン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン等のジエン、酢酸ビニル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、アクリロニトリル、アクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、塩化ビニル等を挙げることができる。

【0038】

この中でも好ましくは、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、3級アミン含有不飽和モノマー、スチレン系モノマー、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドが良い。

好ましい(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)ア

クリル酸ブチルが挙げられる。

【0039】

好ましい3級アミン含有不飽和モノマーとしては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレートが挙げられる。

好ましいスチレン系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-クロロスチレン、*p*-スチレンスルホン酸又はそのアルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)が挙げられる。特に好ましくは、スチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-クロロスチレンが良い。

尚、上記の「(メタ)アクリル酸」は、「アクリル酸」及び「メタクリル酸」の総称である。

これらの中で、好ましくは、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチルが挙げられる。特に好ましくは、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸ブチルであり、最も好ましくはメタクリル酸メチルである。

【0040】

本発明のリビングラジカルポリマーの製造方法は、具体的には次の通りである。

不活性ガスで置換した容器で、ビニルモノマーと式(1)で表される化合物とアゾ系重合開始剤と式(2)で示される化合物を混合する。次に、上記混合物を攪拌する。反応温度、反応時間は、適宜調節すればよいが、通常、40~150℃で、0.5~100時間攪拌する。好ましくは、60~100℃で、1~30時間攪拌するのが良い。この時、圧力は、通常、常圧で行われるが、加圧或いは減圧しても構わない。この時、不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム等を挙げることができる。好ましくは、アルゴン、窒素が良い。特に好ましくは、窒素が良い。

【0041】

ビニルモノマーと式(1)で示される化合物の使用量としては、得られるリビ

ングラジカルポリマーの分子量或いは分子量分布により適宜調節すればよいが、通常、式(1)で示される化合物 1 mol に対して、ビニルモノマーを 5 ~ 10,000 mol、好ましくは 50 ~ 5,000 mol とするのが良い。

【0042】

式(1)で示される化合物とアゾ系重合開始剤の使用量としては、通常、式(1)で示される化合物 1 mol に対して、アゾ系重合開始剤 0.01 ~ 100 mol、好ましくは 0.1 ~ 10 mol、特に好ましくは 0.1 ~ 5 mol とするのが良い。

【0043】

式(1)で示される化合物と式(2)で示される化合物の使用量としては、通常、式(1)で示される化合物 1 mol に対して、式(2)で示される化合物 0.1 ~ 100 mol、好ましくは 0.1 ~ 10 mol、特に好ましくは 0.1 ~ 5 mol とするのが良い。

【0044】

反応は、通常、無溶媒で行うが、ラジカル重合で一般に使用される有機溶媒或いは水性溶媒を使用しても構わない。使用できる有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、アセトン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラヒドロフラン(THF)、酢酸エチル、トリフルオロメチルベンゼン等が挙げられる。また、水性溶媒としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、1-メトキシ-2-プロパノール等が挙げられる。溶媒の使用量としては適宜調節すればよいが、例えば、ビニルモノマー 1 g に対して、溶媒を 0.01 ~ 50 ml、好ましくは、0.05 ~ 5 ml が良い。

【0045】

反応終了後、常法により使用溶媒や残存モノマーを減圧下除去して目的ポリマーを取り出したり、目的ポリマー不溶溶媒を使用して再沈澱処理により目的物を単離する。反応処理については、目的物に支障がなければどのような処理方法でも行う事が出来る。

本発明のリビングラジカル重合開始剤は、優れた分子量制御及び分子量分布制御を非常に温和な条件下で行うことができる。

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの分子量は、反応時間及び有機テルル化合物の量により調整可能であるが、数平均分子量 500～1,000,000 のリビングラジカルポリマーを得ることができる。特に数平均分子量 1,000～50,000 のリビングラジカルポリマーを得るのに好適である。

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの分子量分布 ($PD = M_w / M_n$) は、1.05～1.50 の間で制御される。更に、分子量分布 1.05～1.30、更には 1.10～1.20、特に 1.09～1.20、1.09～1.17、1.09～1.12 のより狭いリビングラジカルポリマーを得ることができる。

【0046】

本発明で得られるリビングラジカルポリマーの末端基は、有機テルル化合物由来のアルキル基、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基が、また、成長末端は、反応性の高いテルルであることが確認されている。従って、有機テルル化合物をリビングラジカル重合に用いることにより従来のリビングラジカル重合で得られるリビングラジカルポリマーよりも末端基を他の官能基へ変換することが容易である。これらにより、本発明で得られるリビングラジカルポリマーは、マクロリビングラジカル重合開始剤（マクロイニシエーター）として用いることができる。

【0047】

即ち、本発明のマクロリビングラジカル重合開始剤を用いて、例えばメタクリル酸メチルースチレン等の A-B ジブロック共重合体やメタクリル酸メチルースチレン-メタクリル酸メチル等の A-B-A トリブロック共重合体、メタクリル酸メチルースチレン-アクリル酸ブチル等の A-B-C トリブロック共重合体を得ることができる。これは、本発明のリビングラジカル重合開始剤とジテルル化合物で、種々の異なったタイプのビニル系モノマーをコントロールできること、また、リビングラジカル重合開始剤により得られるリビングラジカルポリマーの成長末端に反応性の高いテルルが存在していることによるものである。

【0048】

ブロック共重合体の製造方法としては、具体的には次の通りである。

A-Bジブロック共重合体の場合、例えば、メタクリル酸メチルースチレン共重合体の場合は、上記のリビングラジカルポリマーの製造方法と同様に、まず、メタクリル酸メチルとアゾ系重合開始剤と式(2)の化合物を混合し、ポリメタクリル酸メチルを製造後、続いてスチレンを混合して、メタクリル酸メチルースチレン共重合体を得る方法が挙げられる。

A-B-Aトリブロック共重合体やA-B-Cトリブロック共重合体の場合も、上記の方法でA-Bジブロック共重合体を製造した後、ビニルモノマー(A)或いはビニルモノマー(C)を混合し、A-B-Aトリブロック共重合体やA-B-Cトリブロック共重合体を得る方法が挙げられる。

上記で、各ブロックを製造後、そのまま次のブロックの反応を開始しても良いし、一度反応を終了後、精製してから次のブロックの反応を開始しても良い。ブロック共重合体の単離は通常の方法により行うことができる。

【0049】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが何らこれらに限定されるものではない。また、実施例及び比較例において、各種物性測定は以下の方法で行った。

【0050】

(1) ジテルリド化合物及びリビングラジカルポリマーの同定

ジテルリド化合物を、 $^1\text{H-NMR}$ 及びMSの測定結果から同定した。また、リビングラジカルポリマーの分子量及び分子量分布は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)を用いて求めた。使用した測定機は以下の通りである。

$^1\text{H-NMR}$: Varian Gemini 2000 (300MHz for ^1H)、JEOL JNM-A400 (400MHz for ^1H)

MS (HRMS): JEOL JMS-300

分子量及び分子量分布: 液体クロマトグラフ Shimadzu LC-10 (カラム: Shodex K-804L + K-805L、ポリスチレンスタン

ダード: TOSOH TSK Standard、ポリメチルメタクリレートスタンダード: Shodex Standard M-75)

【0051】

合成例 1 (2-メチル-2-メチルテラニル-プロピオニトリル)

金属テルル [Aldrich 製、商品名: Tellurium (-40 mesh)] 6.38 g (50 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム (関東化学株式会社製、ジエチルエーテル溶液) 52.9 ml (1.04 M ジエチルエーテル溶液、55 mmol) を、室温でゆっくり滴下した (10 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (20 分間)。この反応溶液に、2-ブロモ-2-メチル-プロピオニトリル 10.4 g (70 mmol) を室温に加え、2 時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、赤色油状物 4.10 g (収率 39%) を得た。

IR、HRMS、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR により 2-メチル-2-メチルテラニル-プロピオニトリルであることを確認した。

IR (neat, cm^{-1}) 2217, 1713, 1458, 1370, 1225, 1117, 835

HRMS (EI) m/z : Calcd for $\text{C}_5\text{H}_9\text{NTe}$ (M) $^+$, 212.9797; Found 212.9799

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) 1.91 (s, 6H), 2.38 (s, 3H, TeCH_3)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) -15.5, 2.2, 30.3, 125.1

【0052】

合成例 2 (エチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピオネート)

金属テルル (上記と同じ) 6.38 g (50 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これにメチルリチウム (上記と同じ) 52.9 ml (1.04 M ジエチルエーテル溶液、55 mmol) を、室温でゆっくり滴下した (10 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (20 分間)。この反応溶液に、エチル-2-ブロモ-イソブチレート 10.7 g (55 mmol) を室温

で加え、2時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物 6.53 g (収率 51%) を得た。

IR、HRMS、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMRによりエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネートであることを確認した。

IR (neat, cm^{-1}) 1700, 1466, 1385, 1296, 1146, 1111, 1028

HRMS (EI) m/z : Calcd for $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2\text{Te}$ (M)⁺, 260.0056; Found 260.0053

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) 1.27 (t, $J=6.9\text{ Hz}$, 3H), 1.74 (s, 6H), 2.15 (s, 3H, TeCH_3), 4.16 (q, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H)

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3) -17.38, 13.89, 23.42, 27.93, 60.80, 176.75

【0053】

合成例 3 (エチル-2-メチル-2-n-ブチルテラニル-プロピオネート)

金属テルル (上記と同じ) 6.38 g (50 mmol) を THF 50 ml に懸濁させ、これに n-ブチルリチウム (Aldrich 製、1.6 M ヘキサン溶液) 34.4 ml (55 mmol) を、室温でゆっくり滴下した (10 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (20 分間)。この反応溶液に、エチル-2-ブromo-イソブチレート 10.7 g (55 mmol) を室温で加え、2時間攪拌した。反応終了後、減圧下で溶媒を濃縮し、続いて減圧蒸留して、黄色油状物 8.98 g (収率 59.5%) を得た。

^1H -NMRによりエチル-2-メチル-2-n-ブチルテラニル-プロピネートであることを確認した。

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) 0.93 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 3H), 1.25 (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 3H), 1.37 (m, 2H), 1.74 (s, 6H), 1.76 (m, 2H), 2.90 (t, $J=7.5\text{ Hz}$, 2H, CH_2Te), 4.14 (q, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H)

【0054】

合成例 4 (ジメチルジテルリド)

金属テルル [Aldrich 製、商品名: Tellurium (-40 mesh)] 3.19 g (25 mmol) を THF 25 ml に懸濁させ、メチルリチウム (関東化学株式会社製、ジエチルエーテル溶液) 25 ml (28.5 mmol) を 0℃ でゆっくり加えた (10 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (10 分間)。この反応溶液に、塩化アンモニウム溶液 20 ml を室温で加え、1 時間攪拌した。有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで 3 回抽出した。集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮し、黒紫色油状物 2.69 g (9.4 mmol: 収率 75%) を得た。

MS (HRMS)、 ^1H -NMR によりジメチルジテルリドであることを確認した。

HRMS (EI) m/z : Calcd for $\text{C}_2\text{H}_6\text{Te}_2 (\text{M})^+$, 289.8594; Found 289.8593

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) 2.67 (s, 6H)

【0055】

合成例 5 (ジ-n-ブチルジテルリド)

金属テルル (上記と同じ) 3.19 g (25 mmol) を THF 25 ml に懸濁させ、n-ブチルリチウム (Aldrich 製、1.6 M ヘキサン溶液) 17.2 ml (27.5 mmol) を 0℃ でゆっくり加えた (10 分間)。この反応溶液を金属テルルが完全に消失するまで攪拌した (10 分間)。この反応溶液に、塩化アンモニウム溶液 20 ml を室温で加え、1 時間攪拌した。有機層を分離し、水層をジエチルエーテルで 3 回抽出した。集めた有機層を芒硝で乾燥後、減圧濃縮し、黒紫色油状物 4.41 g (11.93 mmol: 収率 95%) を得た。

^1H -NMR によりジ-n-ブチルジテルリドであることを確認した。

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3) 0.93 (t, $J=7.3\text{ Hz}$, 3H), 1.39 (m, 2H), 1.71 (m, 2H), 3.11 (t, $J=7.6$, 2H, CH_2Te)

【0056】

参考例 1

合成例 1 で用いた 2-ブロモ-2-メチル-プロピオニトリルの製造は以下のように行った。

イソブチロニトリル (200 mmol) と 3 臭化リン (PBr₃, 20 mmol) のエーテル (Et₂O, 100 ml) 溶液に反応容器を氷バスで冷やしながら臭素をゆっくりと加えた。滴下終了後、室温で 14 時間反応させた。反応溶液を氷水に静かに注いでワークアップ後、エーテルで抽出 (3 回)、硫酸マグネシウムで乾燥、濾過して硫酸マグネシウムを除き、濾液をエバポレーターで溶媒留去して濃縮した。得られた濃縮物を蒸留で精製した。無色透明の液体 (沸点 57 °C / 43 mmHg) 17.08 g を得た。収率 58 %。

【0057】

実施例 1

窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート [stabilized with Hydroquinone (HQ)] 1.001 g (10 mmol) と合成例 1 で製造した化合物 21.1 mg (0.10 mmol) と AIBN (大塚化学株式会社製、商品名: AIBN) 16.4 mg (0.10 mmol) と合成例 4 で製造した化合物 28.5 mg (0.10 mmol) を 60 °C で 2 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート 0.977 g を得た。

GPC 分析 (ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準) の結果を表 1 に示す。

【0058】

比較例 1

窒素置換したグローブボックス内で、AIBN (上記と同じ) (0.10 mmol) と合成例 4 で製造した化合物 (0.10 mmol) とメチルメタクリレート (上記と同じ) (10 mmol) を加え 80 °C で 4 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレートを得た。

GPC分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）の結果を表1に示す。

【0059】

【表1】

	条件	収率	Mn	PD
実施例1	60℃、2hr	98%	9600	1.15
比較例1	80℃、4hr	98%	16300	2.10

【0060】

実施例1と比較例1とを比較すれば明らかなように、式(1)で表される化合物を用いた場合、狭い分子量分布（PD値がより1に近い）のリビングラジカルポリマーが得られることがわかる。

【0061】

実施例2

窒素置換したグローブボックス内で、スチレン1.04g（10mmol）と合成例1で製造した化合物21.1mg（0.10mmol）とAIBN（上記と同じ）16.4mg（0.10mmol）と合成例4で製造した化合物28.5mg（0.10mmol）を60℃で11時間撹拌した。反応終了後、クロロホルム5mlに溶解した後、その溶液を撹拌しているメタノール200ml中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリスチレンを得た（収率57%）。

GPC分析（ポリスチレン標準サンプルの分子量を基準）の結果、Mn 6200、PD=1.17であった。

【0062】

実施例3

窒素置換したグローブボックス内で、アクリル酸n-ブチル（stabilized with Hydroquinone）1.28g（10mmol）と合成例1で製造した化合物21.1mg（0.10mmol）とAIBN（上記と同じ）16.4mg（0.10mmol）と合成例4で製造した化合物28.5m

g (0.10 mmol) を 60℃ で 24 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリアクリル酸 n-ブチルを得た (収率 14%)。

GPC 分析 (ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準) の結果、 M_n 1800、 $PD=1.12$ であった。

【0063】

実施例 4

窒素置換したグローブボックス内で、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 1.301 g (10 mmol) と合成例 1 で製造した化合物 2 1.1 mg (0.10 mmol) と AIBN (上記と同じ) 16.4 mg (0.10 mmol) と合成例 4 で製造した化合物 2 8.5 mg (0.10 mmol) と DMF 1 ml に溶解し、60℃ で 2 時間攪拌した。反応終了後、溶媒と残モノマーを減圧 (< 0.1 mm Hg) 下、60~80℃ で 12 時間吸引ろ過、乾燥することによりポリ 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 1.168 g を得た (収率 90%)。

GPC 分析 (ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準) の結果、 M_n 22300、 $PD=1.18$ であった。

【0064】

実施例 5

窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート (上記と同じ) 1.001 g (10 mmol) と合成例 2 で製造した化合物 2 6.0 mg (0.10 mmol) と AIBN (上記と同じ) 8.2 mg (0.05 mmol) と合成例 4 で製造した化合物 1 4.3 mg (0.05 mmol) を 60℃ で 2 時間攪拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を攪拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート (収率: 59.7%) を得た。

GPC 分析 (ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準) の結果、 M_n 12000、 $PD=1.09$ であった。

【0065】

実施例 6

窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート（上記と同じ）1.001 g (10 mmol) と合成例 2 で製造した化合物 26.0 mg (0.10 mmol) と AIBN（上記と同じ）8.2 mg (0.05 mmol) と合成例 5 で製造した化合物 18.5 mg (0.05 mmol) を 60℃ で 2 時間撹拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撹拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート（収率：41.3%）を得た。

GPC 分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）の結果、 M_n 12000、 $PD=1.10$ であった。

【0066】

実施例 7

窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート（上記と同じ）1.001 g (10 mmol) と合成例 3 で製造した化合物 30.18 mg (0.10 mmol) と AIBN（上記と同じ）8.2 mg (0.05 mmol) と合成例 4 で製造した化合物 14.3 mg (0.05 mmol) を 60℃ で 2 時間撹拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撹拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥することによりポリメチルメタクリレート（収率：64.3%）を得た。

GPC 分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）の結果、 M_n 14000、 $PD=1.10$ であった。

【0067】

実施例 8

窒素置換したグローブボックス内で、メチルメタクリレート（上記と同じ）1.001 g (10 mmol) と合成例 3 で製造した化合物 30.18 mg (0.10 mmol) と AIBN（上記と同じ）8.2 mg (0.05 mmol) と合成例 5 で製造した化合物 18.5 mg (0.05 mmol) を 60℃ で 2 時間撹拌した。反応終了後、クロロホルム 5 ml に溶解した後、その溶液を撹拌しているヘキサン 200 ml 中に注いだ。沈殿したポリマーを室温で吸引ろ過、乾燥すること

によりポリメチルメタクリレート（収率：61.8%）を得た。

GPC分析（ポリメチルメタクリレート標準サンプルの分子量を基準）の結果、
Mn 14800、PD=1.17であった。

【0068】

【発明の効果】

本発明によれば、温和な条件下で、精密な分子量及び分子量分布制御を可能とするリビングラジカルポリマーの製造方法を提供する。

特に本発明ではスチレンのみならずその他の（メタ）アクリル酸エステルのようなビニルモノマーであっても、温和な条件下で、より一層精密な分子量及び分子量分布（ $PD = M_w / M_n$ ）を有するリビングラジカルポリマーを製造することができる。

また、本発明の重合方法により得られるリビングラジカルポリマーは、末端基を他の官能基へ変換することが容易であり、さらに、マクロモノマーの合成、架橋点としての利用、相容化剤、ブロックポリマーの原料等として用いることができる。

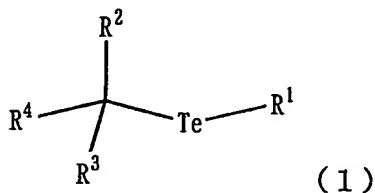
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】式(1)で表される有機テルル化合物、アゾ系重合開始剤及び式(2)で表されるジテルリド化合物を用いて、スチレンのみならずその他の(メタ)アクリル酸エステルのようなビニルモノマーであっても、温和な条件下で、より一層精密な分子量及び分子量分布($PD = M_w / M_n$)を有するリビングラジカルポリマーが得られるリビングラジカルポリマーの製造方法及び該ポリマーを提供する。

【解決手段】式(1)で表される有機テルル化合物、アゾ系重合開始剤及び式(2)で表されるジテルリド化合物を用いて、ビニルモノマーを重合することを特徴とするリビングラジカルポリマーの製造方法、及びそれより得られうるリビングラジカルポリマー。

【化1】



〔式中、 R^1 は、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、アリール基、置換アリール基又は芳香族ヘテロ環基を示す。 R^2 及び R^3 は、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基を示す。 R^4 は、アリール基、置換アリール基、芳香族ヘテロ環基、オキシカルボニル基又はシアノ基を示す。〕



〔式中、 R^1 は、上記と同じ。〕

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 2 1 2 2 3
受付番号	5 0 3 0 0 6 9 7 3 0 2
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 4 月 2 8 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 5 年 4 月 2 5 日
-------	--------------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 2 1 2 2 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 2 0 6 0 3 0 6]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 0 月 1 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区大手通 3 丁目 2 番 2 7 号

氏 名

大塚化学株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.